

B3

BEST AVAILABLE COPY**Curable organosiloxane compositions yielding electrically conductive materials.**

Patent number: DE69218128T
Publication date: 1997-10-02
Inventor: COLE RICHARD LEROY (US); FIORI JEAN ELLEN (US); LUTZ MICHAEL ANDREW (US)
Applicant: DOW CORNING (US)
Classification:
- **international:** C08K9/04; H01B1/22; C08K9/00; H01B1/22; (IPC1-7): H01B1/22; C08K3/08; C08K9/04
- **european:** C08K9/04; H01B1/22
Application number: DE19926018128T 19921116
Priority number(s): US19910800298 19911129

Also published as:

EP0545568 (A1)
 US5227093 (A1)
 JP5230373 (A)
 EP0545568 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE69218128T

Abstract of corresponding document: **EP0545568**

The electrical conductivity of organosiloxane compositions containing high loadings of finely divided silver particles coated with an esterified fatty acid is superior relative to the conductivity of compositions containing silver particles that are either uncoated or coated with prior art treating agents, including free fatty acids.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑯ EP 0 545 568 B1

⑯ DE 692 18 128 T 2

⑯ Int. Cl. 6:
H 01 B 1/22
C 08 K 3/08
C 08 K 9/04

DE 692 18 128 T 2

- ⑯ Deutsches Aktenzeichen: 692 18 128.8
- ⑯ Europäisches Aktenzeichen: 92 310 428.5
- ⑯ Europäischer Anmeldetag: 16. 11. 92
- ⑯ Erstveröffentlichung durch das EPA: 9. 6. 93
- ⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: 12. 3. 97
- ⑯ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 2. 10. 97

⑯ Unionspriorität:
800298 29.11.91 US

⑯ Erfinder:
Cole, Richard Leroy, Bay City, Michigan 48706, US;
Fiori, Jean Ellen, Midland, Michigan 48640, US; Lutz,
Michael Andrew, Midland, Michigan 48642, US

⑯ Patentinhaber:
Dow Corning Corp., Midland, Mich., US

⑯ Vertreter:
Patentanwälte Dr. Sternagel, Dr. Fleischer, Dr.
Dörries, 51465 Bergisch Gladbach

⑯ Benannte Vertragstaaten:
DE, FR, GB

⑯ Härtbare Organosiloxanzusammensetzungen, die elektrisch leitfähige Materialien ergeben

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingezahlt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 692 18 128 T 2

Europäische Patentanmeldung Nr. 92 310 428.5
Deutsches Aktenzeichen 692 18 128.8-08

Diese Erfindung betrifft härtbare Organosiloxanmischungen. Die Erfindung betrifft insbesondere härtbare Organosiloxanmischungen, die feinverteilte Silberteilchen enthalten, die dem gehärteten Material, das aus diesen Mischungen hergestellt wird, elektrische Leitfähigkeit verleihen. Die Silberteilchen enthalten eine hervorragende Beschichtung, die nicht nur die elektrische Leitfähigkeit der gehärteten Materialien erhöhen, die diese Teilchen enthalten, im Vergleich zu den Werten, die man mit Silberteilchen erzielt, die mit bekannten Behandlungsmitteln beschichtet wurden, sondern auch die Eigenschaften der Materialien verbessern, diese Leitfähigkeit bei langer Einwirkung von Temperaturen oberhalb von 100°C beizubehalten.

Es ist bekannt, daß man verschiedenen organischen und Organosiliciumpolymeren elektrische Leitfähigkeit verleihen kann, indem man dem Polymer feinverteiltes elektrisch leitfähiges Material zusetzt, wie Ruß oder Silber. Es ist auch bekannt, Silber mit organischen Fettsäuren zu behandeln, z.B. mit Stearinsäure, um die Verarbeitung des Silbers zu feinverteilten Teilchen zu erleichtern und hohe Konzentrationen der entstehenden Teilchen in Polymermischungen einzustellen.

Feinverteilte Silberteilchen sind als kugelförmiges Pulver und in Form von Flocken oder Schuppen erhältlich. Weil der Kontakt zwischen den Teilchen bei Flocken oder Schuppen üblicherweise höher ist als bei Pulvern, werden Flocken oder Schuppen für einige Anwendungen bevorzugt.

Im Handel erhältliche Formen von Silberschuppen enthalten üblicherweise eine Beschichtung aus einer Fettsäure als Verarbeitungshilfsmittel. Wenn die Beschichtung nicht entfernt wird, während die Schuppen in eine Mischung eingearbeitet werden, vermindert die Anwesenheit der Beschichtung auf den Silberschuppen die elektrische Leitfähigkeit der Endmischung. Weil

die Fettsäure polar ist und härtbare Organosiloxanmischungen üblicherweise nicht polar sind, neigt die Fettsäure dazu, während der Herstellung der Mischungen auf den Teilchen zu verbleiben und die elektrische Leitfähigkeit des gehärteten Materials ungünstig zu beeinflussen. Die Anwesenheit der Fettsäure kann auch die Härtung der Organosiloxanmischung stören.

Kugelförmige Silberteilchen ohne jede Beschichtung sind zwar im Handel erhältlich, jedoch schwierig in Organosiloxanmischungen in den Konzentrationen zu dispergieren, die Werte für den spezifischen Volumenwiderstand von weniger als 1 Milliohm/cm nach Alterung in der Hitze der gehärteten Proben bei Temperaturen von etwa 150°C über mindestens 2 Tage ergeben.

Ein Gegenstand dieser Erfindung besteht darin, die elektrische Leitfähigkeit von Elastomeren, Gelen und Harzen zu erhöhen, die aus härtbaren Organosiloxanmischungen hergestellt wurden, indem die Konzentration der feinverteilten Silberteilchen erhöht wird, die in die Mischung eingearbeitet werden können, ohne die Viskosität der Mischung in einem solchen Maße zu erhöhen, daß sie sich nicht länger für die beabsichtigte Endverwendung eignet, z.B. als Beschichtungsmittel oder Klebemittel.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung besteht darin, mit Silber gefüllte härtbare Organosiloxanmischungen bereitzustellen, die zu elektrisch leitfähigen Gelen, Elastomeren und Harzen härten, welche ihre anfängliche elektrische Leitfähigkeit auch nach langem Erhitzen auf erhöhte Temperaturen, üblicherweise 150°C und darüber, beibehalten.

Die Gegenstände der vorliegenden Erfindung werden verwirklicht, indem man die als leitfähigen Füllstoff in Organosiloxanmischungen verwendeten feinverteilten Silberteilchen mit einem Ester einer Fettsäure behandelt, bevor man die Teilchen in die härtbare Form dieser Mischungen einarbeitet. Die Ester stören überraschenderweise nicht die Härtung der Mischung und-/oder die elektrische Leitfähigkeit des gehärteten Materials, wie dies bei Fettsäuren nach dem Stand der Technik der Fall ist.

Bevorzugte Mischungen sind durch eine Platin-katalysierte Hydrosilylierungsreaktion härtbar.

Diese Erfindung stellt eine verbesserte härtbare Organosiloxanmischung mit elektrischer Leitfähigkeit in der gehärteten Form zur Verfügung, wobei die Mischung das Produkt enthält, welches erhältlich ist durch Mischen bis zur Homogenität von

- a. einem Organopolysiloxan, das durch Reaktion mit einem Härtter in ein gehärtetes Material umwandelbar ist,
- b. einem Härtter in einer genügenden Menge, um das Organopolysiloxan in das gehärtete Material umzuwandeln, und
- c. einer genügenden Menge von feinverteilten Silberteilchen, um dem gehärteten Material elektrische Leitfähigkeit zu verleihen.

Die Verbesserung, die die vorliegenden härtbaren Mischungen kennzeichnet, umfaßt die Anwesenheit einer Beschichtung aus einer veresterten Fettsäure auf der Oberfläche der feinverteilten Silberteilchen. Diese Beschichtung wird üblicherweise aufgebracht, bevor die Silberteilchen in die härtbare Organosiloxanmischung eingearbeitet werden.

Veresterte Fettsäuren, die erfindungsgemäß auf die feinverteilten Silberteilchen aufgebracht werden können, leiten sich üblicherweise von gesättigten oder ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 10 bis 20 oder mehr Kohlenstoffatomen sowie von Alkoholen mit 1 bis etwa 10 Kohlenstoffatomen und mindestens einer Hydroxylgruppe ab. Zu den geeigneten Carbonsäuren zählen, wenn auch nicht ausschließlich, Decansäure, Dodecan-säure, Decensäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Linolsäure und Ölsäure. Der Alkoholteil der Ester kann z.B. von Methylalkohol, Ethylalkohol, n-Propylalkohol, Isopropylalkohol oder beliebigen isomeren Butylalkoholen, Hexylalkoholen, Cyclohexylalkoholen, Octylalkoholen oder Decylalkoholen abgeleitet sein. Die Methylester werden besonders bevorzugt.

Zu den gehärteten Organosiloxanmaterialien, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen hergestellt werden, zählen u.a. Gele, Elastomere und Harze. Um die höchste elektrische Leitfähigkeit in diesen Materialien zu erreichen, sollte die Konzentration an Silberteilchen in der härtbaren Mischung maximal sein, so daß die Mischung noch hergestellt und auf die gewünschte Weise verarbeitet werden kann.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Mischungen enthalten üblicherweise bis zu etwa 80 Gewichtsprozent Silber oder silberbeschichtete Teilchen. Oberhalb etwa 80 Gewichtsprozent steigt die Viskosität der Mischung so weit an, daß sie nicht mehr als eine zusammenhängende Beschichtung aufgebracht oder mit üblichen Verfahren und Vorrichtungen hergestellt werden kann. Die elektrische Leitfähigkeit von Beschichtungen und anderen gehärteten Gegenständen, die aus härtbaren Mischungen mit silberbeschichteten Teilchen mit weniger als etwa 70 Gewichtsprozent, bezogen auf die Feststoffe, Silber teilchen kann für viele Anwendungen zu niedrig sein. Die silberbeschichteten Teilchen haben eine Oberflächenschicht aus Silber auf einem leitfähigen oder nicht leitfähigen Substrat. Zu den geeigneten Substraten zählen, wenn auch nicht ausschließlich, Metalle, wie Kupfer und Aluminium, sowie nichtmetallische Materialien, wie Glas und organische Polymere.

Um maximale elektrische Leitfähigkeit zu erzielen, liegt der Durchmesser der Silber teilchen vorteilhaft im Bereich von 0,5 bis etwa 100 Mikrometer.

Teilchenförmige Formen von festem Silber werden üblicherweise durch chemische oder elektrochemische Reduktion einer Silberverbindung, wie Silbernitrat, hergestellt.

Wenn feinverteilte feste Silber teilchen als leitfähiger Füllstoff verwendet werden, können die Teilchen im wesentlichen kugelförmig oder langgestreckt sein. Bei einer bevorzugten Ausführungsform sind die Pulverteilchen in einer Kugelmühle oder einer ähnlichen Vorrichtung bearbeitet worden, damit sich Flocken oder Schuppen bilden.

Um einen niedrigen spezifischen Durchgangswiderstand, ein Maß für die elektrische Leitfähigkeit, zu erzielen, sollte der spezifische Durchgangswiderstand der Silberteilchen vorteilhaft kleiner als 0,2 Milliohm/cm sein. Der spezifische Volumenwiderstand (R_v), üblicherweise in Ohm-cm ausgedrückt, wird mit der Formel $R_v = R[(wt)/l]$ berechnet, in der R der elektrische Widerstand der Probe in Ohm, gemessen mit einem Ohmmeter oder einem äquivalenten Gerät zur Messung des Widerstandes, w und t die Breite und die Dicke der Probe in cm und l der Abstand in cm zwischen den elektrischen Leitern des Gerätes zur Messung des Widerstandes sind.

Das unterscheidende Merkmal der vorliegenden Mischung ist die Anwesenheit einer Beschichtung aus einer veresterten Fettsäure auf der Oberfläche der Silberteilchen. Die Beschichtung kann nach denselben Verfahren aufgebracht werden, wie sie für das Aufbringen von Beschichtungen aus freien Fettsäuren und anderen Materialien auf Gegenstände von Silber verwendet wurden. Wenn die Teilchen in Form von Flocken oder Schuppen vorliegen, wie sie in einer Kugelmühle entstehen, kann die veresterte Fettsäure während der Behandlung in der Kugelmühle aufgebracht werden.

Der hauptsächliche Organosilicium-Bestandteil in einer typischen härtbaren Organosiloxanmischung ist ein härtbares Organopolysiloxan, in der Folge als Bestandteile A bezeichnet. Je nach dem Polymerisationsgrad kann die Viskosität des Bestandteils A von einer gießbaren Flüssigkeit bis zu einem steifen Gel, Gum oder Harz reichen, das unter dem Einfluß der Schwerkraft nicht fließt. Die Art des ausgewählten Organopolysiloxans hängt von den gewünschten Verarbeitungs- und Härtungsbedingungen sowie von den gewünschten physikalischen Eigenschaften des gehärteten Materials ab.

Die repetierenden Einheiten des Bestandteils A können eine oder mehrere Einheiten $RSiO_3^{1/2}$, R_2SiO_2 und $R_3SiO_1^{1/2}$ sein, wobei R einen unsubstituierten oder substituierten einwertigen Kohlenwasserstoffrest bezeichnet. Dieser Bestandteil kann auch bis zu etwa 50 Molprozent $SiO_{4/2}$ Einheiten enthalten.

Wenn das gehärtete Material ein Gel oder ein Elastomer ist, enthält der Bestandteil A üblicherweise durchschnittlich 1,8 bis 2,2 Kohlenwasserstoffreste pro Siliciumatom. Die Organopolysiloxane werden für diese Anwendung bevorzugt.

Wenn ein höherer Vernetzungsgrad des endgültigen, vernetzten Produktes erwünscht ist, nähert sich die Durchschnittszahl der Kohlenwasserstoffreste an Siliciumatomen im Bestandteil A der Zahl 1.

Die an Siliciumatome des Bestandteils A gebundenen, durch R in den vorhergehenden Formeln wiedergegebenen Repetiereinheiten sind typischerweise einwertige Kohlenwasserstoff- oder halogenierte Kohlenwasserstoffreste. Die Kohlenwasserstoffreste enthalten 1 bis 10 oder mehr Kohlenstoffatome. Die Kohlenwasserstoffreste können Alkylrest sein, wie Methyl und Ethyl; Alkenylrest, wie Vinyl, Allyl und 5-Hexenyl; Cycloalkylreste, wie Cyclohexyl; Arylreste, wie Phenyl, Alkaryl, wie Tolyll; und Aralkylreste, wie Benzyl. Zu den Beispielen für halogenierte Kohlenwasserstoffreste zählen, wenn auch nicht ausschließlich, Chlormethyl und 3,3,3-Trifluorpropyl.

Vorteilhaft sind mindestens 50% der im Bestandteil A vorliegenden organischen Gruppen Methylreste, und etwa verbleibende Reste sind Phenyl-, 3,3,3-Trifluorpropyl- und Alkenylreste.

Härtbare Organosiloxanmischungen mit einer Vielzahl von reaktiven Gruppen sind in der Technik bekannt. Die Arten der im Bestandteil A vorhandenen reaktiven Gruppen werden durch die für die Härtung der Mischung verwendete Reaktion bestimmt. Wenn die Mischung durch eine chemische Reaktion härtet, die in Abwesenheit von Strahlung oder anderweitig erzeugten freien Radikalen abläuft, sind die reaktiven Gruppen typischerweise Hydroxylgruppen, Alkoxygruppen oder Alkenylreste, und sie befinden sich üblicherweise an den endständigen Siliciumatomen jedes Moleküls des Bestandteils A.

Wenn die Mischung in Anwesenheit von atmosphärischer Feuchtigkeit härtbar ist, ist der Bestandteil A typischerweise ein Diorganopolysiloxan mit an Silicium gebundenen Hydroxylgruppen, auch als Silanolgruppen bekannt.

Der Bestandteil B ist eine Quelle für freie Radikale oder eine Organosiliciumverbindung mit mindestens 2 an Silicium gebundenen Gruppen, die während der Härtung der vorliegenden Mischungen mit Gruppen reagieren, die im Bestandteil A vorhanden sind. Die Art der reaktiven Gruppen des Bestandteils B wird durch die Bedingungen bestimmt, unter denen die Mischung gehärtet wird.

Für durch Feuchtigkeit härtbare Mischungen sind die im Bestandteil B vorhandenen Gruppen üblicherweise Alkoxy, Acetoxy, Aminoxy, Amido oder Ketoximo. Diese Gruppen hydrolysieren in Anwesenheit von atmosphärischer Feuchtigkeit zu Silanolgruppen. Ein Härtungskatalysator, z.B. ein Metallsalz einer Carbonsäure oder ein Organotitanat, kann ebenfalls in diesen Mischungen vorhanden sein.

Eine andere Klasse von härtbaren Organosiloxanmischungen verwendet die Reaktion von Silanolgruppen des Bestandteils A mit im Bestandteil B vorhandenen, an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen, um gehärtete Materialien zu bilden. Diese Reaktion kann durch Metallsalze von Carbonsäuren katalysiert werden.

Die Härtung von Mischungen durch einen Mechanismus mit freien Radikalen kann durch Einwirkung von ultravioletter Strahlung auf eine geeignete photolytisch aktivierte Quelle für freie Radikale bewirkt werden, beispielsweise eine Azoverbindung, oder durch Erhitzen von Mischungen, die ein organisches Peroxid enthalten, auf eine Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des organischen Peroxids. Weil es sich erwiesen hat, daß Silber die Härtung durch organische Peroxide inhibiert oder deaktiviert, sind organische Peroxide möglicherweise keine geeigneten Härter für die vorliegenden Mischungen.

Bei einer bevorzugten Klasse der vorliegenden Organosiloxanmischungen erfolgt die Härtung durch eine Platin-katalysierte Hydrosilylierungsreaktion. Diese Mischungen enthalten typischerweise mindestens ein Organopolysiloxan (Bestandteil A) mit mindestens zwei Alkenylresten pro Molekül, z.B. Vinylreste, als Bestandteil B ein Organohydrogenpolysiloxan mit durchschnittlich mindestens zwei an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen pro Molekül sowie Platinmetall oder eine Platinverbindung als Hydrosilylierungs- oder Härtungskatalysator.

Wenn es erwünscht ist, ein vernetztes Produkt herzustellen, sollte die Summe der durchschnittlichen Zahlen von ethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffresten pro Molekül Organopolysiloxan und Silicium-gebundenen Wasserstoffatomen pro Molekül Organohydrogensiloxan größer als 4 sein.

Weil durch Platin-katalysierte Hydrosilylierungsreaktion härtbare Mischungen selbst unter Umgebungsbedingungen zu härten beginnen können, sobald alle Reaktanten und der Katalysator vereinigt sind, enthalten härtbare Mischungen oft einen Inhibitor für den Platinkatalysator, um die Verarbeitungszeit und/oder die Lagerstabilität der Mischung zu erhöhen. Je nach der Endverwendung und den gewünschten physikalischen Eigenschaften, die das gehärtete Material zeigen soll, können die härtbaren Mischungen auch einen verstärkenden Füllstoff, wie feinverteiltes Siliciumdioxid, enthalten.

Die Hydrosilylierungsreaktion kann beginnen, sobald das Organopolysiloxan, der Härter und der Platin enthaltende Katalysator vereinigt sind, selbst in Anwesenheit eines Inhibitors für den Platinkatalysator. Aus diesem Grund kann es wünschenswert sein, diese Art von härtbaren Organosiloxanmischungen in mindestens zwei Behältern zu verpacken. Das Organohydrogenpolysiloxan und der Platin enthaltende Hydrosilylierungskatalysator liegen in getrennten Behältern vor.

Eine zweite Methode zur Vermeidung von vorzeitiger Härtung der in einer Hydrosilylierungsreaktion härtenden Mischungen besteht in der Verkapselung des Härtungskatalysators in feinver-

teilten Teilchen eines thermoplastischen oder thermisch härtbaren organischen Harzes oder in einem Siliconharz. Härtbare Organosiloxanmischungen mit mikroverkapselten Platin enthaltenden Hydrosilylierungskatalysatoren sind im US-Patent Nr. 4,766,176 beschrieben, erteilt am 23. August 1988.

Die vorliegenden Mischungen können wahlweise Bestandteile zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit der härtbaren Mischung oder der Eigenschaften der aus diesen Mischungen hergestellten gehärteten Materialien enthalten. Zu den typischen wahlweise vorhandenen Bestandteilen zählen, wenn auch nicht ausschließlich, verstärkende Füllstoffe, wie feinverteiltes Siliciumdioxid, nicht verstärkende Füllstoffe, Behandlungsmittel für Füllstoffe, Haftpromotoren, flammwidrige Zusätze, Hitzestabilisatoren, Pigmente und Farbstoffe.

Die härtbaren Mischungen nach dieser Erfindung werden auf beliebige Weise hergestellt, auf die eine homogene Mischung aus den Bestandteilen, insbesondere den Silberteilchen, hergestellt werden kann. Zu den Mischeinrichtungen, die üblicherweise zur Herstellung von Organosiloxanmischungen verwendet werden, zählen, wenn auch nicht ausschließlich, Blatt- und Schaufelmischer, Mischer vom Knetertyp oder Sigmaschaufelmischer, Planetenmischer, Banbury-Mischer und Mischer für Gummimischungen.

Die Reihenfolge, in der die Bestandteile dem Mischer zugeführt werden, ist üblicherweise nicht kritisch. Bei einer typischen Herstellungsweise werden das Polydiorganosiloxan, zumindest ein Teil der Silber enthaltenden Teilchen, Füllstoffe und etwa wahlweise mitverwendete Zusatzstoffe bis zur Homogenität gemischt, worauf der Härtter zusammen mit etwaigem zusätzlichen Silber zugesetzt werden und die Mischoperation bei Raumtemperatur fortgesetzt wird, bis eine homogene Mischung entstanden ist. In bevorzugten Mischungen sind Bestandteile A und B Flüssigkeiten.

Die elektrisch leitfähigen Organosiloxanmischungen nach der vorliegenden Erfindung eignen sich als Beschichtungsmaterialia-

lien und als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Elastomeren und starren Formkörpern. Zu diesen Anwendungen zählen, wenn auch nicht ausschließlich, elektrisch leitfähige Klebstoffe und Beschichtungen für elektrische und elektronische Vorrichtungen.

Die folgenden Beispiele beschreiben bevorzugte härtbare Mischungen nach dieser Erfindung und sollten nicht als den Umfang dieser Erfindung begrenzend ausgelegt werden, wie er in den beigefügten Patentansprüchen definiert ist. Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich alle Teile und Prozentsätze auf das Gewicht. Viskositäten und physikalische Eigenschaften der gehärteten Mischungen mit Ausnahme der Leitfähigkeit wurden bei 25°C gemessen.

Die drei Arten von feinverteilten Silberteilchen, die als leitfähiger Füllstoff in den in den Beispielen beschriebenen Mischungen verwendet wurden, stammten von ein und demselben Lieferanten und lagen in der Größe im Bereich von 0,5 bis 10 Mikron, gemessen nach dem ASTM-Testverfahren Nr. B330-65. Die scheinbare Dichte der Teilchen betrug 5 bis 40 g pro cubic-inch, gemessen nach dem ASTM-Testverfahren B329-70.

Eine der drei Arten von Silberteilchen war von dem Lieferanten mit Methyloleat, einem veresterten Fettsäureester nach dieser Erfindung, nach üblichen Verfahren mit einer zusammenhängenden Beschichtung auf den Teilchen beschichtet (Typ A).

Eine zweite Art von Teilchen war vom Hersteller mit einer nicht veresterten Fettsäure beschichtet, einem Beschichtungsmittel nach dem Stand der Technik (Typ B). Die härtbare Mischung mit dieser Art von Teilchen wurde zu Vergleichszwecken verwendet.

Eine dritte Art von Silberteilchen war unbehandelt (Typ C) und wurde verwendet, um eine zweite Vergleichsmischung herzustellen.

Die Mischungen mit den als Typ B und C bezeichneten Teilchen liegen außerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung und wurden zu Vergleichszwecken geprüft.

Widerstandsmessungen wurden an Proben durchgeführt, die 2 Stunden bei 150°C in zylindrischen, vergoldeten Behältern gehärtet worden waren, und zwar unter Verwendung eines Goldleiters in der Mitte des Behälters als der einen Elektrode und der Wandung des Behälters als der zweiten Elektrode.

Beispiele 1

Härtbare Organosiloxanmischungen wurden hergestellt, indem die folgenden Bestandteile bis zur Homogenität gemischt wurden:

197,5 Teile eines Dimethylvinylsiloxy-terminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von etwa 0,4 Pa.s bei 25°C,

2,1 Teile des Reaktionsproduktes aus Hexachloroplatinsäure und symm-Tetramethyldivinyldisiloxan, das mit einem flüssigen Dimethylvinylsiloxy-terminierten Polydimethylsiloxan auf einen Platingehalt von 0,7 Gewichtsprozent verdünnt worden war,

1,9 Teile eines Trimethylsiloxy-terminierten Polyorganosiloxans mit durchschnittlich fünf Methylhydrogensiloxan-Einheiten und drei Dimethylsiloxan-Einheiten pro Molekül mit einem Gehalt von Silicium-gebundenen Wasserstoffatomen im Bereich von etwa 0,7 bis 0,8 Gewichtsprozent und

0,9 Teile eines cyclischen Methylvinylsiloxans als Inhibitor für den Katalysator.

Silberteilchen der Typen A, B, oder C wurden in den Konzentrationen (in Gewichtsprozent) eingemischt, die in Tabelle 1 aufgeführt sind. Die Mischung nach dieser Erfindung mit 70 Gewichtsprozent mit Fettsäureester beschichteten Silber teilchen und das Vergleichsbeispiel mit unbeschichteten Silber teilchen zeigten äquivalente Viskositätswerte.

Die Testproben zur Bestimmung des spezifischen Volumenwiderstandes wurden hergestellt, indem ein Keramikbehälter mit einer härtbaren Mischung gefüllt wurde, die zuvor entlüftet worden war. Die Mischung wurde dann gehärtet, indem der gefüllte Behälter 2 Stunden in einen auf 150°C erhitzten Ofen verbracht wurde. Nachdem die gehärteten Proben auf Raumtemperatur abgekühlt waren, wurde der Widerstand R über eine Länge von 1 Inch (2,5 cm) unter Verwendung eines Mikroohmmeters direkt abgelesen. Der spezifische Durchgangswiderstand (R_v) der Probe wurde dann nach der Formel $R_v \text{ (Ohm-cm)} = [R \text{ (Ohm)} \times 1 \text{ cm}^2 \text{ (Querschnittsfläche)}] / 2,5 \text{ cm}$ (Länge des Stromweges) gemessen.

Die Werte für die spezifischen Volumenwiderstände von Proben mit den drei verschiedenen Arten von Silberteilchen sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

<u>Silber</u> Beschichtung	R Gew.-%	Spezifischer Volumen widerstand (Milliohm-cm)
Ester (A)	70,0	0,020
Säure (B)	70,0	N.R.
Keine (C)	50,0	0,088

Bemerkung: N.R. = Nicht registriert. Der Stromfluß durch die Probe war zu gering für eine Messung.

Beispiel 2

Dieses Beispiel zeigt, daß gehärtete Mischungen mit Silberteilchen mit einer Beschichtung aus einem Fettsäureester ihre niedrigen Werte für den elektrischen Durchgangswiderstand auch nach Langzeiteinwirkung einer Temperatur von 105°C beibehalten. Eine Mischung mit unbeschichteten Silber teilchen wird zu Vergleichszwecken verwendet.

Härtbare Mischungen wurden mit derselben Art und denselben re-

lativen Mengen der Bestandteile hergestellt, die in Beispiel 1 beschrieben wurden, mit der Ausnahme, daß die Silberteilchen vom Typ A mit einer Beschichtung aus Methyloleat, einem Fett-säureester nach dieser Erfindung, der in Tabelle 2 als "Ester" bezeichnet wird, in einer Konzentration von 79,96% verwendet wurde, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

Die zu Vergleichszwecken hergestellte Mischung enthielt 60,0 Gewichtsprozent unbeschichtete Silberteilchen, bezogen auf das Gewicht der härtbaren Mischung.

Die Viskositäten der beiden Beschichtungsmischungen waren gleich.

Testproben von gehärteten Materialien wurden hergestellt, indem die Mischungen in eine Form mit den Maßen 1,25 x 0,75 x 0,06 Inch (3,2 x 1,9 x 0,15 cm) verbracht und 2 Stunden auf eine Temperatur von 150°C erhitzt wurden.

Der Widerstand der Testproben aus der Mischung nach der vorliegenden Erfindung und der Mischung mit den unbehandelten Silberteilchen wurde gemessen, indem die Testproben zwischen zwei vergoldeten Aluminiumstreifen mit den Maßen 1 x 3 Inches (2,5 x 7,6 cm) eingespannt wurden. Der Widerstand der Proben wurde mit einem Mikroohmmeter unter Verwendung der vergoldeten Streifen als Elektroden gemessen.

Nach der Messung der anfänglichen Widerstandswerte wurden die Proben für 384 Stunden in einen Ofen verbracht, der auf eine Temperatur von 105°C gehalten wurde. Die Proben wurden zu den in Tabelle 2 aufgeführten Zeitpunkten entnommen, und die Widerstandsmessung wurde wiederholt. Die Widerstandswerte zusammen mit der Behandlungszeit der beiden Proben sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

<u>Beschich-</u>	<u>Widerstand (Milliohm) nach Behandlungszeit von</u>									
<u>tung</u>	<u>n Stunden bei 150°C (Stunden); n=</u>									
	0	17	39	61	89	107	131	203	290	384
Ester	1,1	1,0	0,8	1,3	1,2	1,5	0,8	2,6	1500	1200
keine	0,4	0,6	0,7	12	10	10	7	140	260	16

Die Daten in Tabelle 2 zeigen, daß die Silberteilchen, die mit dem Methylester einer Fettsäure behandelt worden waren, ihren ursprünglichen niedrigen Widerstandswert über etwa 203 Stunden bei 105°C beibehalten hatten. Der Widerstand der mit unbehandelten Silberteilchen hergestellten Probe stieg auf mehr als das Zehnfache des ursprünglichen Wertes innerhalb von 61 Stunden Behandlung bei der gleichen Temperatur an.

Beispiel 3

Dieses Beispiel zeigt die Verwendung einer Mischung nach dieser Erfindung als Kleber.

Eine härtbare Mischung nach dieser Erfindung und zwei Vergleichsmischungen wurden hergestellt, indem die folgenden Bestandteile bis zur Homogenität gemischt wurden.

6,13 Teile eines flüssigen Dimethylvinylsiloxy-terminierten Organosiloxan-Copolymers mit durchschnittlich 150 Phenylmethylsiloxy-Einheiten und 350 Dimethylsiloxy-Einheiten pro Molekül,

0,2 Teile eines Reaktionsproduktes aus Hexachloroplatinsäure und symm-Tetramethyldivinylsiloxan, die mit einem flüssigen Dimethylvinylsiloxy-terminierten Polydimethylsiloxyan auf einen Platingehalt von 0,7 Gewichtsprozent verdünnt worden war,

eine Mischung aus 0,19 Teilen einer flüssigen Hydroxyl-terminierten Polymethylvinylsiloxyans mit etwa 4 Gewichtsprozent Silicium-gebundenen Hydroxylgruppen und 0,19 Teilen Glycidoxypropyltrimethoxysilan; die Mischung war zuvor 168 Stunden auf

70°C erhitzt worden, worauf die flüchtigen Anteile durch Erhitzen auf 70°C unter einem Druck von 20 mm Quecksilber entfernt worden waren;

0,79 Teile eine Trimethylsiloxy-terminierten Polydiorganosiloxans mit durchschnittlich fünf Methylhydrogensiloxan-Einheiten und drei Dimethylsiloxan-Einheiten pro Molekül mit einem Gehalt an Silicium-gebundenen Wasserstoffatomen von etwa 0,7 Gewichtsprozent, und

eine der folgenden 3 Typen und Mengen an Silberteilchen, wie sie im vorhergehenden Beispiel 1 beschrieben sind:

77,3 Gewichtsprozent (bezogen auf das Gewicht der härtbaren Mischung) mit Fettsäureester beschichtete Silberteilchen (Typ A)

73,9 Gewichtsprozent mit Fettsäure beschichtete Silberteilchen (Typ B)

63,4 Gewichtsprozent unbeschichtete Silberteilchen (Typ C).

Die Viskositäten der drei Mischungen wurden mit einem Brookfield Viskosimeter von Typ DV-II mit Konus und Platte gemessen, ausgerüstet mit einer Spindel Nr. 52, die mit einer Geschwindigkeit von 0,5 U/Min rotierte. Die Viskositätswerte waren A=2.600 Poise, B=2.080 Poise and C=4.520 Poise.

Testproben für die Messungen des spezifischen Volumenwiderstandes wurden hergestellt, indem 2 parallele Streifen von 3M Miracle Scotch Tape® von 3 Inch (7,6 cm) Länge auf einem gläsernen Mikroskopobjektträger plaziert wurden. Die Streifen wurden im Abstand von 0,125 Inch (0,32 cm) plaziert. Ein Anteil der zu bewertenden härtbaren Mischung wurde am einen Ende der Zone zwischen den beiden Streifen plaziert, und diese Zone wurde beschichtet, indem eine Rasierklinge, die in einem Winkel von 45°C gehalten wurde, über die beiden Streifen gezogen wurde, um die Mischung gleichmäßig über die Zone zwischen den Streifen in Form einer kontinuierlichen Beschichtung mit einer

Dicke zu verteilen, die etwa der Dicke der Streifen entsprach (0,002 Inch, 0,005 cm). Die Streifen wurden dann entfernt, und die Beschichtung wurde gehärtet, indem der beschichtete Objektträger 2 Stunden in einen Luftumlaufofen verbracht wurde, der auf einer Temperatur von 150°C gehalten wurde.

Der elektrische Widerstand der gehärteten Beschichtung wurde mit einem Mikroohmmeter bei einem Strom von etwa 1 Milliamperere gemessen. Die Elektroden des Mikroohmmeters hatten einen Abstand von 1,0 Inch (2,54 cm).

Der spezifische Volumenwiderstand (R_V) der Proben wurde berechnet, wie in Beispiel 1 beschrieben, unter Verwendung der Formel

$$R_V(\text{Ohm-cm}) = [(R)(0,32 \text{ cm})(0,005 \text{ cm})] / [2,54 \text{ cm}].$$

Die in Tabelle 3 angegebenen Werte für den spezifischen Volumenwiderstand sind ein Durchschnitt aus 6 Messungen.

Der Einfluß von Hitze auf den spezifischen Volumenwiderstand wurde bestimmt, indem die Testproben 63 Stunden in einen Ofen verbracht wurden, der auf 150°C erhitzt war, und die Widerstandsmessungen wiederholt wurden.

Die Haftung des gehärteten Materials auf Aluminium wurde durch Überlappungsschermessungen bestimmt. 2 Streifen von 1 x 3 Inches (2,5 x 7,5 cm) aus Alclad® 2024T3-Aluminium wurden mit Isopropylalkohol und danach mit Aceton gereinigt und getrocknet, indem sie 20 Stunden auf eine Temperatur von 150°C erhitzt wurden. Die Streifen wurden dann in einer Vorrichtung plaziert, die die Streifen in einer colinearen Konfiguration mit 1 Inch Überlappung hielten. Die zu bewertende Mischung wurde auf die zusammenpassenden Oberflächen der Streifen aufgebracht, so daß die gesamte Überlappung mit einer 0,025 Inch (0,064 cm) dicken Schicht aus dem Material bedeckt war. Die Mischungen wurden gehärtet, indem die Vorrichtung 2 Stunden in einen Umlaufofen mit einer Temperatur von 150°C verbracht wurden. Man ließ die Proben mindestens 4 Stunden abkühlen, bevor

sie auf Haftfestigkeit geprüft wurden, indem die Proben dadurch auseinander gezogen wurden, daß eine Kraft in der Ebene der Längsachse der Testproben einwirkte. Der Prozentsatz an kohäsivem Versagen (Versagen innerhalb des gehärteten Materials statt an der Grenze zwischen dem gehärteten Material und dem Metallstreifen) wurde ebenfalls festgehalten.

Der ursprüngliche spezifische Volumenwiderstand und der Wert nach Altern der Probe in der Hitze sowie die Überlappungsscherwerte und der Prozentsatz an kohäsivem Versagen für die Probe nach dieser Erfindung (A) und die beiden Vergleichsproben (B) und (C) sind in Tabelle 3 festgehalten.

Tabelle 3

	Probe Spezifischer Durchgangswiderstand (Milliohm-cm)	Überlappungsscherfestigkeit psi (MPa)	% Kohäsives Versagen
	anfänglich nach Alterung in der Hitze		
A	0,453	0,858	235 (16,2) 100
B	N.R.	N.R.	260 (17,9) 96
C	0,893	1,05	225 (15,5) 100

N.R. = Nicht registriert. Ungenügender Stromfluß für eine Berechnung des Durchgangswiderstands.

Beispiel 4

Dieses Beispiel beschreibt eine bevorzugte Form von Silber-teilchen in Form von Flocken in Kombination mit einem mikro-verkapselten Platin enthaltenden Hydrosilylierungskatalysator.

Härtbare Mischungen wurden hergestellt, indem die folgenden Bestandteile bis zur Homogenität gemischt wurden.

4,13 Teile eines flüssigen Dimethylvinylsiloxy-terminierten Organosiloxan-Copolymers mit durchschnittlich 150 Phenylmethyldimethoxaneinheiten und 350 Dimethylsiloxaneinheiten pro Molekül,

0,76 Teile einer Mischung, die gleiche Gewichtsteile eines flüssigen Hydroxyl-terminierten Polyvinylsiloxans mit etwa 4 Gewichtsprozent Silicium-gebundenen Hydroxylgruppen und Glycidoxypropyltrimethoxysilan; die Mischung war zuvor 168 Stunden auf 70°C erhitzt worden, worauf die flüchtigen Anteile durch Erhitzen auf 70°C unter einem Druck von 20 mm Hg entfernt worden waren;

als Härter für die Mischung 1,58 Teile eines Trimethylsiloxy-terminierten Polydiorganosiloxans mit durchschnittlich fünf Methylhydrogensiloxaneinheiten und drei Dimethylsiloxaneinheiten pro Molekül mit einem Gehalt von an Silicium gebundenem Wasserstoff von etwa 0,7 Gewichtsprozent;

als Härtungskatalysator 1,73 Teile einer 10 gewichtsprozentigen Aufschlemnung eines mikroverkapselten Platin enthaltenden Katalysators für eine Hydrosilylierungsreaktion; das Mikroverkapselungsmaterial war ein harzartiges Organosiloxan-Copolymer mit 68 Gewichtsprozent Monophenylsiloxaneinheiten und 22 Gewichtsprozent Dimethylsiloxaneinheiten; der Katalysator war eine Lösung des Reaktionsproduktes von Chloroplatinsäure und Sym-tetramethyldivinyldisiloxan in Isopropanol-Lösung, und die Mikrokapseln enthielten 0,04 Gewichtsprozent Platin; und

33,3 Teile Silber in Form von Flocken, die hergestellt wurden, indem Silberteilchen verarbeitet wurden, die zuerst mit einer Fettsäure behandelt und dann in Gegenwart von Methyloleat in einer Kugelmühle gemahlen worden waren. Die Durchmesser der Teilchen lagen im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 25 Mikron.

Die Viskosität der härtbaren Organosiloxanmischung betrug 14,5 Poise, gemessen mit dem Viskosimeter und der in Beispiel 3 dieser Beschreibung beschriebenen Spindel und einer Rotationsgeschwindigkeit der Spindel von 1 U/min.

Die Mischung wurde gehärtet, und der spezifische Durchgangswiderstand und die Überlappungsscherfestigkeit wurden gemessen, wie in Beispiel 3 dieser Beschreibung beschrieben. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

Spezifischer Durchgangswiderstand (Milliohm-cm)	Überlappungsscherfestigkeit psi(MPa)	% Kohäsives Versagen
anfänglich	nach Alterung	
0,216	0,240	200(13,8) 98

Europäische Patentanmeldung Nr. 92 310 428.5
Deutsches Aktenzeichen 692 18 129.8-08

Patentansprüche:

1. Härtbare Organosiloxanmischung mit elektrischer Leitfähigkeit in der gehärteten Form, wobei die Mischung das Produkt enthält, welches erhältlich ist durch Mischen bis zur Homogenität von:
 - a. einem Organopolysiloxan, das durch Reaktion mit einem Härter in ein gehärtetes Material umwandelbar ist,
 - b. einem Härter in einer genügenden Menge, um das Organopolysiloxan in das gehärtete Material umzuwandeln, und
 - c. eine genügende Menge von feinverteilten Silberteilchen, um dem gehärteten Material elektrische Leitfähigkeit zu verleihen, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Silber teilchen eine Beschichtung aus mindestens einer veresterten Fettsäure aufweist.
2. Mischung nach Anspruch 1, in der sich die veresterte Fettsäure von einer gesättigten oder ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und einem Alkohol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und mindestens einer Hydroxylgruppe ableitet.
3. Mischung nach Anspruch 2, in der die Carbonsäure ausgewählt ist aus Decansäure, Dodecansäure, Decensäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Linolsäure und Ölsäure.
4. Mischung nach Anspruch 2 oder 3, wobei der Alkohol ausgewählt ist aus Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropylalkohol oder einem der isomeren Butyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-, Octyl- oder Decylalkohole.
5. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend bis zu 80 Gewichtsprozent Silber- oder mit Silber beschichtete Teilchen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.